

$W_{18}O_{49}/BiOI$ 复合光催化剂的制备及性能研究

米世新, 牟红旭, 杨陆娟, 王剑浩, 吴鹏伟, 张显华, 刘子薇, 庄艳丽
(哈尔滨理工大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150080)

摘要:以 BiOI 为前驱体, 采用化学沉淀法对 $W_{18}O_{49}(2\%)$ /BiOI 复合材料进行了制备, 为了研究该材料的光催化性能, 利用 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 和荧光分光光度计 (PL) 对样品进行表征。结果表明, $W_{18}O_{49}$ 的引入未改变 BiOI 的晶型结构, 纯 BiOI 的降解率约为 21%, 与 $W_{18}O_{49}$ 复合后材料的降解率约达到 98%, 复合后材料的降解率显著高于纯物质的降解效率, 纯 BiOI 材料和 $W_{18}O_{49}$ 的带隙宽度分别约为 1.97 eV 和 3.06 eV, 理论上可形成异质结, 有助于加速电子转移速率, 有效降低了电子和空穴对的复合, 很好的提升材料的光催化活性。

关键词: $W_{18}O_{49}$; BiOI; 复合材料; 化学沉淀法; 光催化性能

DOI: 10.15938/j.jhust.2023.01.015

中图分类号: TQ135.3⁺2; TQ136.1⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1007-2683(2023)01-0122-07

Preparation and Photocatalytic Dye Degradation Properties of $W_{18}O_{49}/BiOI$ Heterojunction

MI Shixin, MU Hongxu, YANG Lujuan, WANG Jianhao, WU Pengwei,
ZHANG Xianhua, LIU Ziwei, ZHUNG Yanli

(Harbin University of Science & Technology, School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin 150080, China)

Abstract: Using BiOI as the precursor, the $W_{18}O_{49}(2\%)$ /BiOI material was prepared by chemical precipitation method. In order to study the photocatalytic performance of the material. The samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and fluorescence spectrophotometer (PL). The results showed that the introduction of $W_{18}O_{49}$ did not change the crystal structure of BiOI, and the degradation rate of pure BiOI was about 21%, and the degradation rate of the material with $W_{18}O_{49}$ reached about 98%. The degradation rate of the composite material is significantly higher than that of pure material. The band gap width of pure BiOI and pure $W_{18}O_{49}$ materials are about 1.97 eV and 3.06 eV. They can form heterojunctions, accelerate the electron transfer rate, effectively reduce the recombination of electron and hole pairs, and improve the photocatalytic activity of the material.

Keywords: $W_{18}O_{49}$; BiOI; compound material; chemical precipitation; photocatalytic performance

收稿日期: 2021-09-25

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(52105332); 先进焊接与连接国家重点实验室开放课题基金面上项目(AWJ-22M15); 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室开放基金(20KF14); 黑龙江省大学生创新性实验计划资助项目(8105/218200003).

作者简介: 米世新(2000—), 男, 本科生;

牟红旭(2000—), 男, 本科生.

通信作者: 庄艳丽(1984—), 女, 博士, 讲师, 硕士研究生导师, E-mail: zhuangyanli@hrbust.edu.cn.

0 引言

随着生活水平的提高以及现代工业的发展,人们对工业的负面影响预防不够,造成了环境污染严重的全球性危机,消除污染物、净化环境是我们不可逃避的。为了响应绿水青山也是金山银山的理念,工业废水的有效治理已然成为急需解决的难题。除了传统的物理沉淀法、萃取法等复杂、效率低的方法,采用光催化技术进行氧化还原来处理染料废水的方法在污水处理领域成了近些年的热门。这种方法运用可再生环保的太阳能资源去降解有机污染物,而且产生的中间产物没有危害性,不存在二次污染,因此,能够很好解决能源短缺和生态环境污染问题的半导体光催化技术受到了高度的重视,期待完成高效率治理污水的效果。自 1972 年, A. Fujishima 和 K. Honda^[1]提出纯的 TiO_2 材料在日光照射条件下能够被用作电极分解水制得氢气,之后材料领域的学者便开始了对光催化领域的深入研究与全面提高。 TiO_2 材料本身就是一种无毒、价格低廉、并且它还具有较强的氧化能力和相当良好的化学稳定性,虽然材料领域的学者们对它进行了广泛的探索和研究,因为它自身的禁带宽度相对较大(~ 3.2 eV),使其唯独在紫外光的照射条件下才可以显示出光催化响应。但是又由于紫外光只占太阳光谱的 5% 左右,所以大大限制了该种材料在实际应用过程中对太阳光的高效利用^[2-4]。所以,开发高效、稳定、可持续的可见光驱动光催化材料并将其广泛地应用于降解各种有机污染物诚然是现如今光催化领域发展的趋势之一^[5-7]。

卤氧化铋这类材料($BiOX$ ($X = I, Br, Cl$)) 具有卤离子层(X^-) 和铋氧层($[Bi_2O_2]^{2+}$ 交替排列的结构,卤离子层和铋氧层二者的中间部分存在比较强的内部电场,所以其在光催化材料降解各类有机污染物的领域表现出十分出色的性能^[8-9]。卤氧化铋体系中 $BiOI$ 的窄禁带宽度($1.72 \sim 1.92$ eV) 最小,材料研究人员完成大量实验后,得到的结论是: $BiOI$ 可以作为一种光催化性能良好的材料进行使用^[10]。但因为 $BiOI$ 的光生-电子非常容易结合到一起、对可见光的吸收能力也是十分有限、量子效率相对较低,限制了它的实际应用^[11]。氧化钨具有吸收可见光的窄禁带、氧化反应的价带深、载流子迁移率高、稳定性好等优点,这些优点使氧化钨成为太阳能驱动化学反应的良好候选材料^[12]。单斜晶系的

$W_{18}O_{49}$ 作为一种非化学计量的氧化钨半导体,内部有大量的氧空位来捕获电子充当活性位点,可以进一步增强分子对氧的吸收和活化能力,同时由氧空位引起的 LSPR 效应可以使材料本身实现从紫外线到近红外光的有效光利用和收集^[13-14]。但是 $W_{18}O_{49}$ 材料的光生电子空穴的高速重组特性严重影响其自身的光催化性能。如果将 $W_{18}O_{49}$ 与其它半导体材料进行复合,通过对两种材料构建异质结界面,不仅可以提高材料对太阳的利用率,特别是在近红外光区,抑制光生电子-空穴对的复合^[15]。因此,本文以碘氧化铋为前驱体,拟采用化学沉淀法制备具有全光谱响应的 $W_{18}O_{49}/BiOI$ 复合材料,探讨复合材料的光催化性能。

1 实验

1.1 $W_{18}O_{49}/BiOI$ 复合催化剂的制备

1.1.1 实验试剂

五水合硝酸铋(天津福晨化学试剂有限公司,分析纯, 99.0%)、碘化钾(上海银典化工有限公司, 99.0%)、六氯化钨(阿拉丁, 99%)、正丙醇(天津富宇精细化工有限公司,分析纯, 99.8%)、乙二醇(天津富宇精细化工有限公司,分析纯)、无水乙醇(天津富宇精细化工有限公司,分析纯)、去离子水(永昌化学试剂,分析纯)、氨水(永昌化学试剂,分析纯)、罗丹明 B(天津福晨化学试剂有限公司,分析纯)。

1.1.2 催化剂的制备

1) 溶剂热法制备 $W_{18}O_{49}$: 称取 0.27 g WCl_6 粉末溶解在 50 mL 正丙醇溶液中,磁力搅拌到 WCl_6 的粉末全部消失,此时观察到溶液呈现黄绿色。将前驱体溶液移入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在加热炉中 180℃ 反应 24 h 后移出炉外冷却至室温,将冷却好的样品从 100 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中移入到离心管内加入去离子水洗三次,然后将离心管内加入的洗涤液更换为无水乙醇洗三次。最后 60℃ 恒温干燥 12 h 得到产物,经过研磨得到 $W_{18}O_{49}$ 样品。

2) 化学沉淀法制备 $BiOI$: 称取 1 mmol 的 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶解在 20 mL 无水乙醇和 20 mL 乙二醇的混合溶液中,搅拌 10 min。接下来称取 1 mmol 的 KI,加在 20 mL 的去离子水中,搅拌 5 min,待 KI 溶解,使用滴管将 KI 水溶液在两分钟内匀速滴加到硝酸铋醇溶液中,并且搅拌 10 min 使材料充

分混合,然后在 80℃ 下搅拌 3 h,最后用无水乙醇和去离子水洗涤多次(转速 9 000 r/min),最后将洗涤的样品在 60℃ 下干燥 24 h,得到 BiOI 样品。

3) 化学沉淀法制备 $W_{18}O_{49}$ /BiOI 复合材料:称取 0.97 g 的 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶解在 20 mL 的无水乙醇和 20 mL 的乙二醇的混合液中,搅拌 10 min(待用)。称取 0.332 g 的 KI,加在 20 mL 的去离子水中,搅拌 5 min,待 KI 溶解,使用滴管将混合溶液在两分钟内匀速滴加到硝酸铋醇溶液中,搅拌 10 min。用 1.5 M $NH_3 \cdot H_2O$ 调整溶液 PH 值为 7。紧接着加入 0.03 g 制备好的 $W_{18}O_{49}$,搅拌分散均匀,80℃ 恒温水浴 3h。冷却至室温,将冷却好的样品从 100 mL 的烧杯中移入到离心管内加入去离子水洗三次,然后将离心管内加入的洗涤液更换为无水乙醇洗三次。最后 60℃ 恒温干燥 12 h 得到产物,样品最后经过研磨得到 BiOI/ $W_{18}O_{49}$ 异质结材料。

1.2 样品的性能及表征

选择产于日本东京公司的一种型号为 ModelD/MaX-3B 的 XRD 衍射仪($\lambda = 0.154$ nm)对制备完成的材料物相以及组成进行表征,其中仪器的衍射靶为 Cu-K α (扫描速率为 4°/min),扫描角度 $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$;利用荧光分光光度计(PL, Shimadzu RF-5301)分析了样品光生电子-空穴的复合率的大小,激发波长为 325 nm;选择扫描电子显微镜(SEM, FEI Sirion200)对制备完成的材料进行形貌和尺寸大小的观察。

通过合成后的材料在 25℃ 室温下降解模拟染料废水的程度来对材料的光催化性能进行评估,采用 300 W 氙灯作为照明源(无滤光片),染料废水选择用 100 mg/L 的罗丹明 B(RhB)溶液进行模拟。具体的操作过程为:量取 100 mL 染料溶液置于烧杯中,随后放入制备好的 0.1 g 光催化材料。首先将烧杯置于黑暗环境中进行 1h 的吸附搅拌,使染料和水分子在材料表面达到吸附-脱附平衡。取 5 mL 离心好的样品上清液至石英比色皿,测量其初始吸光度记为 A_0 。打开氙灯进行光照,每隔 30 min 取出 5 mL 染料溶液,利用 UV757CRT 型的紫外-可见分光光度计对经过光催化降解反应过后的样品进行离心取得的上清液进行吸光度测试。利用式(1)计算光催化降解效率:

$$D = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: D 为模拟染料废水—罗丹明 B 的降解率; A_0 为空白实验样品经过光催化降解反应后测得的吸光度; A_t 为样品在经过各个不同时间段的光催化降解

反应后测得的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 BiOI、 $W_{18}O_{49}$ 以及 $W_{18}O_{49}$ /BiOI 的 XRD 谱图。从图中可以看出,纯 BiOI 的衍射峰位主要位于 $2\theta = 29.6^\circ$ 、 31.6° 和 45.4° 处,分别和 BiOI 的 (012), (110) 和 (020) 晶面相互对应,这与标准 JCPDS 卡 No. 10-0445 一致。纯 $W_{18}O_{49}$ 的衍射峰主要位于 $2\theta = 23.47^\circ$ 和 48.022° ,分别和 $W_{18}O_{49}$ 的 (010) 和 (020) 晶面相互对应,与标准 JCPDS 卡 No. 05-0392 一致。当这两种材料复合后,XRD 谱图中出现了 BiOI 的特征峰,但是 $W_{18}O_{49}$ 的衍射峰不明显,这可能是由于 $W_{18}O_{49}$ 的含量较低,在 XRD 谱图上没有观察到复合材料中 $W_{18}O_{49}$ 的特征峰^[16]。另外也可以看出在复合之后 BiOI 的 (101) 和 (110) 面的特征峰变尖锐,根据半峰宽与晶粒大小的关系,推断复合材料的晶粒有所变大,表明 $W_{18}O_{49}$ 的负载并未使 BiOI 的晶体结构类型发生改变^[17-20]。

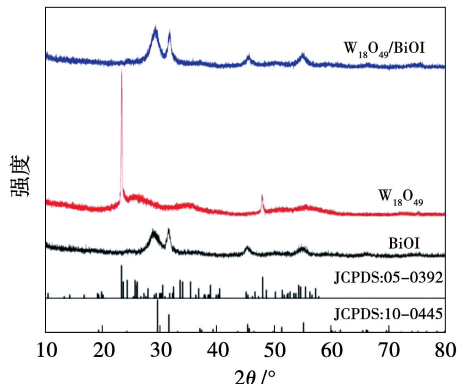


图 1 BiOI、 $W_{18}O_{49}$ 和 $W_{18}O_{49}$ /BiOI 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of BiOI, $W_{18}O_{49}$ and $W_{18}O_{49}$ /BiOI

2.2 SEM 分析

图 2 为 BiOI、 $W_{18}O_{49}$ 及 $W_{18}O_{49}$ /BiOI 复合材料的微观形貌图。从图 2(a) 中可以看出,所制备的 BiOI 主要由片状结构组成的三维花球形貌,且花球的直径约为 1~3 μm 。从图 2(b) 中可以看出,以 WCl_6 为原料制备出的 $W_{18}O_{49}$ 呈梭型形貌,其长度约为 1 μm ,分布均匀,没有明显的团聚现象。从图 2(c) 中可以看出, $W_{18}O_{49}$ /BiOI 复合材料呈不规则的颗粒,大小约为 4 μm ,通过 SEM 很难看出有 $W_{18}O_{49}$ 材料单独存在,考虑原因可能是进行复合材料制备时,对于 $W_{18}O_{49}$ 材料的分散时间较短,使材料发生团

聚,最终导致复合材料的颗粒较大。

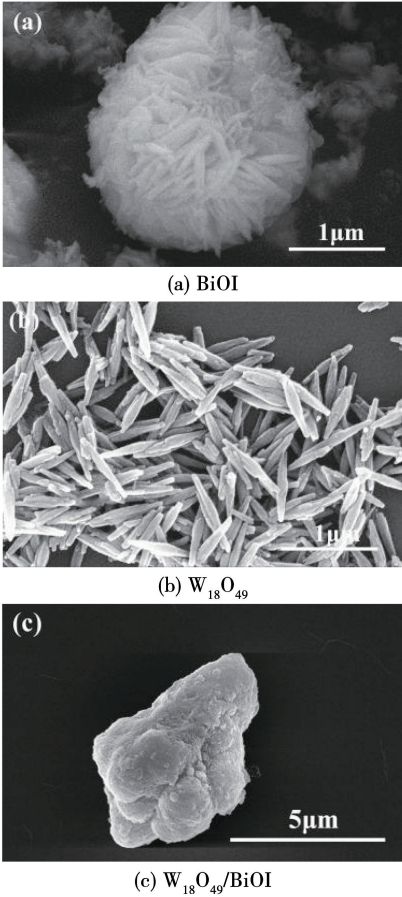


图 2 所制备材料的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the prepared materials

2.3 UV-Vis DRS 分析

光催化的性能在很大程度上由材料吸收光的能力所决定,紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)在实验室中通常都会被用于分析粉体或液体的光吸收性能,光催化材料表层的结构等。因此使用紫外可见漫反射光谱对样品进行了光吸收特性测试,结果如图 3、4 所示。由图 3 可见,纯 BiOI 的吸收边缘约为 640 nm, $W_{18}O_{49}/BiOI$ 复合材料的吸收边缘约为 630 nm,复合前后材料的吸收边缘相差不大,表明材料的光吸收能力在复合前后变化不明显。

由图 4 中我们可以观察到,纯 BiOI 材料和 $W_{18}O_{49}$ 材料的带隙宽度分别约为 1.97 eV 和 3.06 eV,两种材料复合后的带隙宽度为 1.96 eV,这表明两种材料的复合可以减小带隙宽度,使材料更利于在可见光下响应,光生电子-空穴发生分离的速率得到了显著提升,让材料获得了更加卓越的光催化活性。

根据式(2)对 BiOI 与 $W_{18}O_{49}$ 的导带和价带位置进行计算:

$$\left. \begin{aligned} E_{CB} &= X - E_c - \frac{E_g}{2}, \\ E_{VB} &= E_{CB} + E_g \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中: E_{CB} 为导带电位; E_{VB} 为价带电位。计算得到 BiOI 与 $W_{18}O_{49}$ 的 X 值分别为 1.99 和 2.49,进一步计算得到 BiOI 和 $W_{18}O_{49}$ 的 E_{CB} 分别为 -1.56 eV 和 -0.48 eV, E_{VB} 分别为 0.41 eV 和 2.58 eV。

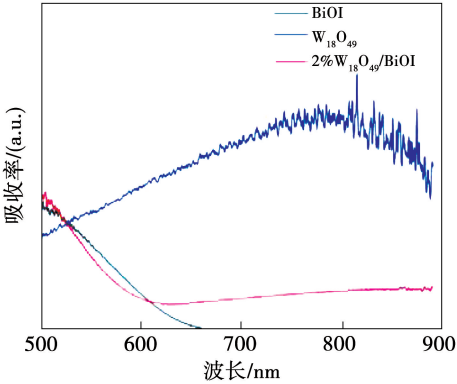


图 3 BiOI、 $W_{18}O_{49}$ 、 $W_{18}O_{49}/BiOI$ 材料的 UV-Vis 谱图

Fig. 3 UV-Vis reflectance spectrum of BiOI, $W_{18}O_{49}$ and $W_{18}O_{49}/BiOI$ materials

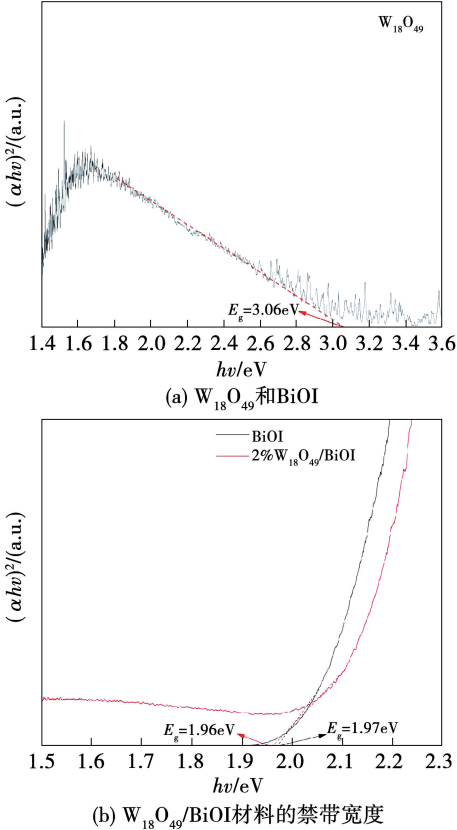


图 4 $W_{18}O_{49}$ 和 BiOI、 $W_{18}O_{49}/BiOI$ 材料的禁带宽度

Fig. 4 Energy gap of $W_{18}O_{49}$ and BiOI, $W_{18}O_{49}/BiOI$ materials

2.4 荧光分析

解决光催化材料的光生电子-空穴对的复合效率过快的问题是当下优化材料的光催化活性的重点钻研方向之一,其中通过荧光分析,电子-空穴的复合能量会被表现出来形成荧光光谱图(PL)。因此实验借助荧光分光光度计对材料进行测试,观察材料内部的光生载流子的分离情况。

图5为BiOI、 $W_{18}O_{49}$ /BiOI样品的荧光光谱图,从光谱图中可以明显观察到,复合之后的 $W_{18}O_{49}$ /BiOI的荧光强度在纯BiOI的基础上显著降低,荧光强度的大小反映了材料发生载流子复合几率的高低,因此说明复合 $W_{18}O_{49}$ /BiOI可以使载流子复合几率降低,进而说明 $W_{18}O_{49}$ /BiOI复合材料可以对电子-空穴的复合进行有效的抑制。

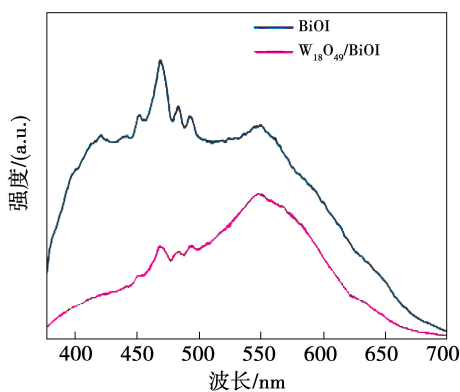


图5 BiOI、 $W_{18}O_{49}$ /BiOI 材料的荧光光谱图

Fig. 5 Fluorescence spectra of BiOI and $W_{18}O_{49}$ /BiOI materials

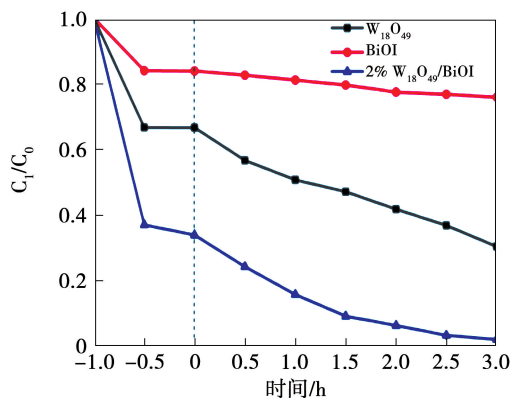
2.5 光催化分析

图6为在模拟可见光的照射条件下 $W_{18}O_{49}$ 、BiOI及 $W_{18}O_{49}$ /BiOI复合材料降解罗丹明B(RhB)污染物的降解速率图。从图6(a)中可以看出,在相同条件下,BiOI的降解率约为21%,主要表现为暗吸附,光催化降解效果不明显。 $W_{18}O_{49}$ 的降解率约为69%,其中暗吸附效果约为31%,光催化过程中降解了约38%。当两种材料复合后, $W_{18}O_{49}$ /BiOI的降解率显著高于两种纯物质的,其降解率约达到98%,其中,暗吸附效果约为63%,光催化过程中降解了约35%。这表明通过构建 $W_{18}O_{49}$ /BiOI异质结可以有效的提高材料的光催化效果。

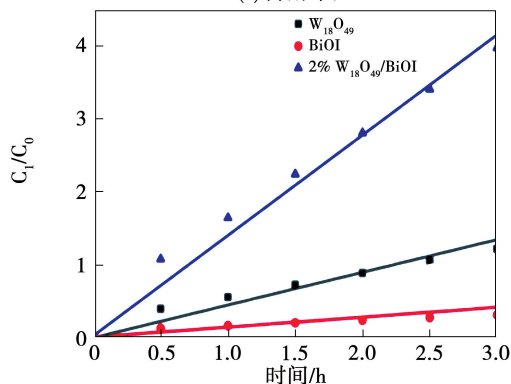
为了进一步探究光催化剂在降解RhB过程中的反应动力学,采用Langmuir-Hinshelwood(L-H)动力学模型公式进行了拟合:

$$-\ln(c_t/c_0) = kt \quad (3)$$

其中: c_0 为罗丹明B模拟污染物开始的浓度; c_t 为罗丹明B模拟污染物经过 t 时刻反应后的浓度,单位均为mol/L; k 为反应速率常数(min^{-1})。



(a) 降解率图



(b) 一阶动力学 k 值图

图6 $W_{18}O_{49}$ 、BiOI 及 $W_{18}O_{49}$ /BiOI 复合材料

对罗丹明B的降解率图及一阶动力学 k 值图

Fig. 6 Degradation rate a) and first-order kinetic k -value diagram of RhB by $W_{18}O_{49}$, BiOI and $W_{18}O_{49}$ /BiOI

结果如图6(b)所示。图中 $W_{18}O_{49}$ /BiOI的反应速率常数要显著高于纯BiOI和 $W_{18}O_{49}$ 的,这一结果与图6(a)中PL谱图结果相一致,表明BiOI和 $W_{18}O_{49}$ 的复合可以很好的提升材料的光催化活性。

两种材料结合得到的异质结大概率是最终光催化性能得到改良的重要因素^[21-22],由能带理论可知,电子可以从较高费米能级的位置转移到低费米能级的位置,转移过程持续发生,直到两侧的费米能级相等才停止。纯的BiOI材料作为一种p型半导体,纯的 $W_{18}O_{49}$ 材料作为一种n型半导体,对于复合之后的光催化材料在经过模拟可见光照射后,两个半导体材料都会对能量高于其能带隙的光子进行吸收,根据BiOI和 $W_{18}O_{49}$ 的价、导带位置推断,BiOI材料在吸收能量后会使得VB上的电子跃迁到CB,留在VB的空位形成 h^+ 具有氧化作用。而转移到CB上

的电子会转移到 $W_{18}O_{49}$ 材料的 CB 上, $W_{18}O_{49}$ 材料在吸收能量后同样会使 VB 上的电子跃迁到 CB 上并产生空穴, 产生的空穴会转移到 BiOI 材料的 VB 上, 从而使材料 $W_{18}O_{49}$ 的 CB 上聚集大量电子, 具有很强的还原作用, BiOI 的 VB 上聚集大量空穴, 具有很强的氧化作用。 $W_{18}O_{49}$ 的 CB 位置的电子会与 O_2 反应产生 $\cdot O_2^-$, 可以对模拟染料 RhB 进一步降解, 如图 7 所示。

在 $W_{18}O_{49}$ 和 BiOI 两半导体材料之间形成的异质结构使得电子-空穴对的分离能力得到了有效的改善。所以, 两种材料复合形成的该种结构能够大大促进光生电子的迁移速率。有效的电荷分离在延长电荷载流子的寿命中起着至关重要的作用, 从而为与污染物的反应留出足够的时间, 改善了光催化降解效果。

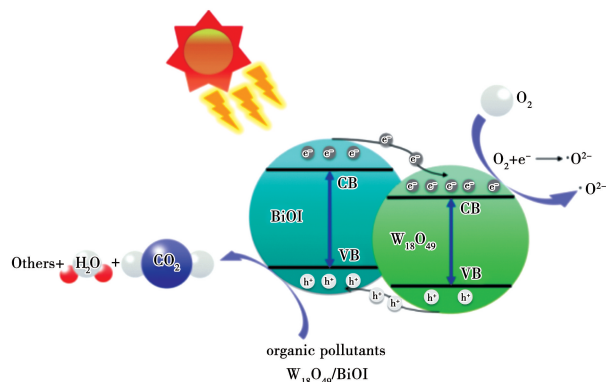


图 7 光催化过程示意图

Fig. 7 Diagram of photocatalytic process

3 结 论

本文首先制备了 BiOI 前驱体溶液, 然后采用化学沉淀法合成 $W_{18}O_{49}/BiOI$, 再利用氙灯模拟可见光条件研究了 $W_{18}O_{49}/BiOI$ 降解罗丹明 B 的过程, 对材料的光催化性能进行了测试表征。结果表明, BiOI 和 $W_{18}O_{49}/BiOI$ 的降解率分别约为 21% 和 98%, 复合后材料的降解率显著高于纯物质的, 这表明在纯的 BiOI 中引入 $W_{18}O_{49}$ 形成异质结复合结构能够更好地使得材料的光催化活性变得更加卓越。

参考文献:

[1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37.
[2] 李大玉, 张文韬, 张超. 不同种类金属掺杂改性 TiO_2

材料光催化性能的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(23): 3900.

LI Dayu, ZHANG Wentao, ZHANG Chao. Research Progress in Improving the Photocatalytic Properties of TiO_2 Materials by Doping with Different Metals [J]. Materials Reports, 2019, 33(23): 3900.

[3] 汪克富. 二氧化碳光催化还原材料的制备与性能研究[D]. 上海: 中国科学院大学: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2018.

[4] 王骞, 仪修倭. TiO_2 光催化应用综述[J]. 当代化工研究, 2021(8): 14.

WANG Ao, YI Xiuji. Review on Application of TiO_2 Photocatalysis [J]. Modern Chemical Research, 2021(8): 14.

[5] 孙海杰, 陈凌霞, 张晓峰, 等. Ru-B-BiOI 催化剂光催化降解甲基橙性能研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(6): 48.

SUN Haijie, CHEN Lingxia, Zhang Xiaofeng, et al. Study on Performance of Ru-B-BiOI Catalyst for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(6): 48.

[6] 杨帆, 盛亮, 岳晓霞. 工业水处理技术的发展概况与科技进步[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(4): 140.

YANG Fan, SHENG Liang, YUE Xiaoxia. Development of Industrial Water Treatment Technology and Research on Technical Progress [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(4): 140.

[7] GIL J J, AGUILAR M O, PINA P Y, et al. Efficient ZnS ZnO/ZnAlLDH Composite for H_2 Production by Photocatalysis [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(39): 35702.

[8] CHENG Hefeng, HUANG Baibiao, DAI Ying. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Applications [J]. Nanoscale, 2014, 6(4): 2009.

[9] HUANG Hongwei, HAN Xu, LI Xiaowei, et al. Fabrication of Multiple Heterojunctions with Tunable Visible-light-active Photocatalytic Reactivity in BiOBr-BiOI Full-range Composites Based on Microstructure Modulation and Band Structures [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(1): 482.

[10] HE Rongan, CAO Shaowen, GUO Daipeng, et al. 3D BiOI-GO Composite with Enhanced Photocatalytic Performance for Phenol Degradation under Visible-light [J]. Ceramics International, 2015, 41(3): 3511.

[11] 孙艳娟, 廖佳珍, 董帆, 等. Bi/BiOI/ $(BiO)_2CO_3$ 异质结可见光催化净化 NO 的性能增强 [J]. 催化学报,

- 2019, 40(3): 362.
- SUN Yan Juan, LIAO Jiazhen, DONG Fan, et al. A Bi/BiOI/(BiO)₂CO₃ heterostructure for Enhanced Photocatalytic NO Removal under Visible Light[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(3): 362.
- [12] ZHENG Haidong, OU Jianzhen, STRANO M S. Nanostructured Tungsten Oxide-properties, Synthesis, and Applications[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21: 2175.
- [13] YAN Junqing, WANG Tuo, WU Guangjun, et al. Nanostructured Tungsten oxide Single Crystal Nanosheets for Enhanced Multichannel Solar Light Harvesting[J]. Advanced Materials, 2015, 27(9): 1580.
- [14] 刘洋, 许雪松. W₁₈O₄₉ 基光电纳米材料的制备、表征及性能研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2017.
- [15] LI Ping, ZHUANG Zhihua, GUO Jinhan, et al. Interfacial Heterojunction Construction by Introducing Pd into W₁₈O₄₉ Nanowires to Promote the Visible Light-driven Photocatalytic Degradation of Environmental Organic Pollutants[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 590: 518.
- [16] MAO Zhiyong, CHEN Jingjing, et al. Novel g-C₃N₄/CoO Nanocomposites with Significantly Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity for H₂ Evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(14): 12427.
- [17] CHEN Daimei, YANG Jinjin, Zhu Yi, et al. Fabrication of BiOI / Graphene Hydrogel / FTO Photoelectrode with 3D porous Architecture for the Enhanced Photoelectrocatalytic Performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 233: 202.
- [18] CAO Jing, XU Benyan, Lin Haili, et al. Chemical Etching Preparation of BiOI/BiOBr Heterostructures with Enhanced Photocatalytic Properties for Organic dye Removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 185: 91.
- [19] QU Songying, XIONG Yuhan, ZHANG Jun. Fabrication of GO/CDots/BiOI Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic 4-chlorophenol Degradation and Mechanism Insight[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 382.
- [20] 袁庆玲, 万涛, 简梦露. BiOI/GO 光催化剂的制备及其光催化降解甲基橙性能[J]. 功能材料与器件学报, 2019, 25(3): 195.
- YUAN Qingling, WAN Tao, Jane Monroe. Structure and Photocatalytic Dye Degradation of BiOI/GO Photocatalysts[J]. Chengdu: Journal of Functional Materials and Devices, 2019, 25(3): 195.
- [21] 刘森, 赵梦雨, 和泽田, 等. 增强可见光光电催化活性的二维 BiOI 纳米片/一维 BiPO₄ 纳米棒 p-n 异质结复合电极的制备[J]. 催化学报, 2019(3): 446.
- LIU Sen, ZHAO Mengyu, HE Zetian. Preparation of a p-n Heterojunction 2D BiOI Nanosheet/1D BiPO₄ Nanorod Composite Electrode for Enhanced Visible Light Photoelectrocatalysis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(3): 446.
- [22] 秦知校, 王朦胧, 李锐. 新型磷化铜/氮化碳 p-n 异质结光催化剂的太阳能产氢性能研究[J]. 中国科学材料, 2018(6): 861.
- QIN Zhixiao, WANG Mengyu, LI Rui. Novel Cu₃P/g-C₃N₄ p-n Heterojunction Photocatalysts for Solar Hydrogen Generation[J]. Science China Materials, 2018, 61(6): 861.

(编辑: 温泽宇)